

電極触媒表面の電子状態のチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
工学研究科工学専攻応用化学領域
松本 太

1. 緒言

現在、CO₂を削減し水素を主とする社会化が進んでいることで、水素と酸素から高効率で電気エネルギーが得られる燃料電池に注目が高まっている。その中でも固体高分子形燃料電池は中低温での作動を可能とすることから、社会の生活基盤となる小型携帯機器や自動車への利用が期待されている。しかし、現在の固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として用いられているカーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)の問題は、Ptを用いた場合においても、ORRで高い過電圧が生じてしまうことである。また、電極触媒の担持体として使用されているCBがORR中における高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒の劣化についても問題視されている。これらの問題点を解決するために、カップを重ねたような形状を有するカップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)に金属酸化物をコーティングする。さらに、その金属酸化物を担持体として使用し、Ptを析出させてPt/MO_x/CSCNT(M=Ti, Nb, Ta, W, etc.)を合成する。これにより、この触媒が従来のPt/CBよりも触媒活性が高く、さらに触媒活性の耐久性が高くなることが示唆される(Fig. 1)。これまでの研究で、CNCST上に金属酸化物を担持させ、Ptを選択的に析出させた試料にて高い触媒活性の向上及び、高い耐久性を有する新規触媒材料を合成することに成功した^{1,2)}。上記の結果は、Ptをカーボンより高い安定性を有する金属酸化物上に担持させることによって表面の腐食を抑え、Ptの脱離や凝集を抑えたことによるものであると考えている。また、触媒活性の向上に関しては、金属酸化物がPtの電子状態を修飾し、Ptの触媒活性を向上させていることに起因していると考えている。ORR電極触媒活性とPtナノ粒子の電子状態に関しては、Ptのdバンドセンターの位置とORR触媒活性との相関についての議論が多くある³⁾。これまで、Pt系合金により、合金中の第二元素とPt元素の電子的相互作用により、5d軌道に変化を与え、ORR活性を向上させようとする研究などが報告されている。このことから、電子状態の解析は触媒現象を議論するうえで欠かすことのできない非常に重要なファクターである。また、Ptに鉛(Pb)を添加した金属間化合物を用いて同一試料において、電位を掃引することで試料を脱合金化させ、PtとPbの元素比を任意で変更し、そのことによって引き起こされるPtの電子状態を追跡し、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)によって試料表面の結晶状態と照らし合わせることで、脱合金化におけるPtの電子状態の変化とORR活性との相関を調査し、同一試料においても電子状態に最適値が存在することを見つめることに成功した⁴⁾。しかし、この場合においても金属間化合物では、試料に電位を掃引することで第二金属が溶出してしまう。この問題に対し、Ptの電子状態の変化はPt-金属間における相互作用であるものであり、金属酸化物の成分元素によってもPtの電子状態が修飾されていると考えている。そこで、本研究では、Ptに鉛(Pb)を添加したPtPbナノ粒子をTiO₂/CSCNTに担持させることで

、Ptの電子状態の変化はPt-金属間における相互作用であるものであり、金属酸化物の成分元素によってもPtの電子状態が修飾されていると考えている。そこで、本研究では、Ptに鉛(Pb)を添加したPtPbナノ粒子をTiO₂/CSCNTに担持させることで

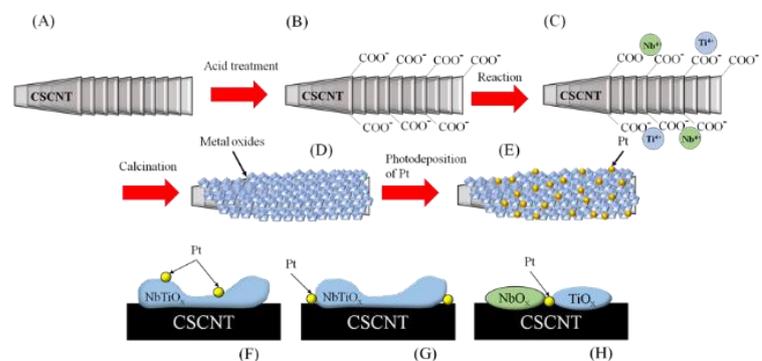


Fig. 1 Schematic illustrations of (A-E) preparation of Pt NPs/metal oxide/CSCNT samples and possible positions of Pt NPs deposited on metal oxides and contacted with metal oxides.

Pt系合金とTiO₂による電子の相互作用でPtの5d軌道に変化を観察する。また、PtおよびPtに第二元素X(X=Pb, Fe, Co)を添加したPt-Xナノ粒子をCBに担持させ、電位を印加することで第二元素を溶出させてPtとの組成比を変化させることによるPtの5d軌道の変化とORR活性の向上の検討、また、表面電子状態の評価及びTEMによる表面観察を行った。さらに、Ptのd-バンドセンターを任意に制御することを目的として、種々の元素(M₁, M₂)を含む複合金属酸化物(M₁M₂O_x)上にPtを担持させたPt/M₁M₂O_x/CSCNT触媒を合成し、ORR触媒能、価電子領域の電子状態の評価及びTEMによる表面観察を行い、Ptのd-バンドセンターとORR触媒活性との相関性を検討した。

2. 実験

硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施したCSCNTと各金属の前駆体である金属アルコキッドを目的の割合になるように2-プロパノール溶媒に加え1h攪拌した後、H₂Oを添加し熱処理を施すことによってM₁M₂O_x/CSCNTを得た。Pt/M₁M₂O_x/CSCNTの合成は光析出法を用いてM₁M₂O_x/CSCNTを分散させた水溶液中にPtの前駆体(H₂PtCl₆)を添加し、メタノールを犠牲試薬として紫外光を3h照射することによって行った。また、Pt-X/CBの合成はポリオール法を用いた。市販されているPt/CBをエチレングリコール中に分散させ、それぞれの金属元素を含む前駆体と賦活剤としてKOHを添加し、マイクロ波300W, 30min照射することでPt-X/CBを得た。合成したPt-X/CB及びPt/M₁M₂O_x/CSCNT電極触媒をNafionを用いてグラッシーカーボン(GC)電極に固定し、電極とした。ORR触媒活性評価は0.1M過塩素酸溶液中、O₂飽和、1600rpm, 5mVs⁻¹の条件で回転電極ボルタンメトリーにより行った。

3. 結果及び考察

3.1 PtPbにおけるd-バンドセンターのチューニングによるORR活性の向上に関する検討

PtPb/TiO₂/CSCNTにおいては、初期サイクルでのORR反応はPt/CBに劣る結果であったが、電位を掃引させ続けることで活性の向上がみられた(Fig. 2)。特に、200 cycle電位を掃引させた触媒は、これまでのPt電極触媒よりも高いORR活性を示していた。一方で、500 cycleの掃引を行うとORR活性が大きく劣化した。それらの粒子表面を、STEMを用いて観察を行うと、それぞれのサンプルで表面の状態が異なることが確認できた(Fig. 3)。XPSを用いてPtとPbの電子状態を測定し、ピーク面積における組成比の計算及びd-バンド

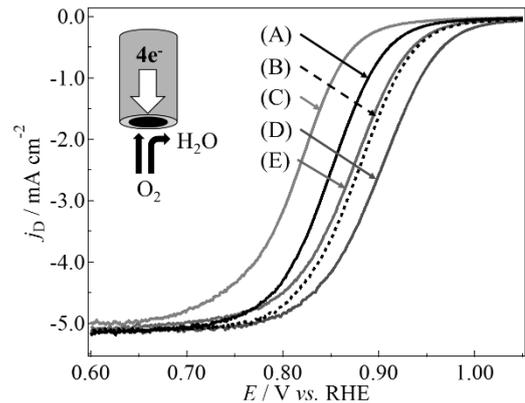


Fig. 2 Linear sweep voltammograms (LSVs) obtained for the ORR using PtPb/TiO₂/CSCNT in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution at an electrode rotation rate of 1600 rpm and potential scan rate of 5 mVs⁻¹ at the (C) 1st, (D) 200th, and (E) 500th cycle. The dotted lines were obtained using (A) Pt/CB and (B) Pt/TiO₂/CSCNT at the 1st cycle.

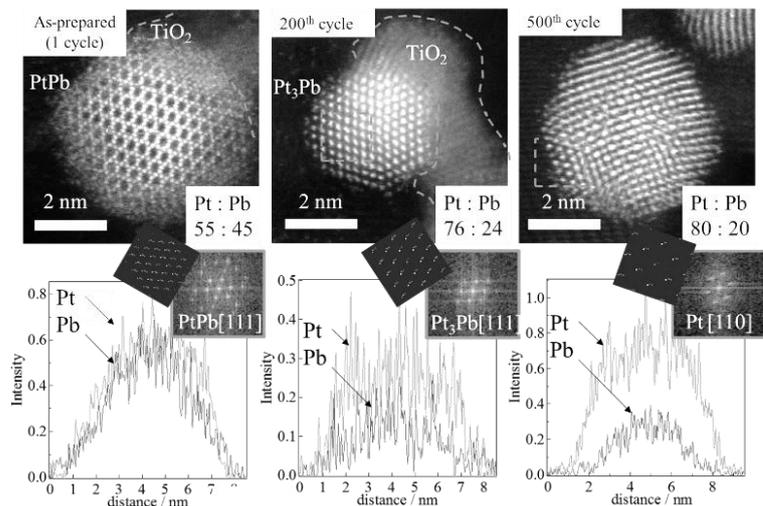


Fig. 3 HAADF-STEM of As-prepared ordered intermetallic PtPb/TiO₂/CSCNT, 200th cycle and 500th, respectively. EDS line profiles of Pt and Pb are along with the position of the scan line used shown in STEM images.

センターの算出を行ったところ、サイクル前のPtPb粒子は組成比が1:1であり、Fig. 6で示したようにPtPb金属間化合物であることが分かった。次に、200 cycle掃引したサンプルではPbが減少

しており、電位を掃引させることで Pb の溶出が起こっていることが分かる。また、200 cycle 掃引したサンプルの Pt と Pb の組成比は約 3:1 で構成されており、さらに結晶構造も PtPb は斜方晶の構造を有するが、サイクル後のサンプルでは Pt と同じ立方晶の構造を有することから Pt₃Pb ナノ粒子を形成していることが分かった。500 cycle 掃引後のサンプルでは、Pt と Pb の組成比は約 4:1 で構成されており、コアシェル構造が形成されていることが分かった。このことから、電位を掃引させることによって同一のサンプルでも Pt と第二元素の割合を変化させることが可能であり、結晶構造にも変化を与えることが可能であると判明した。測定した *d*-バンドセンターの結果からは、ORR 活性と *d*-バンドセンターとの相関を示唆する結果を得ることができた (Fig. 7)。PtPb ナノ粒子の初期サイクルのサンプルは Pt/CB 及び Pt/TiO₂/CSCNT の *d*-バンドセンターよりも大きくシフトしていることが分かる。これは、Pb を添加することによって Pt の価電子帯の電子状態に変化を与えたことによるものである。サイクルを重ね、Pb を溶出させることで *d*-バンドセンターが Pt のプロットに近づく結果が得られた。そのため、*d*-バンドセンターと ORR 活性をプロットした Fig. 4 からは 200 cycle サイクル後のサンプルである Pt₃Pb ナノ粒子を頂点とした山型のプロットを得ることができた。以上の結果から、ORR 活性の向上には *d*-バンドセンターの調整が重要であることが確認された。

3.2 Pt-X/CB における *d*-バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討

ORR 活性の変化を評価したところ、Pt-X/CB の初期のサイクルの段階では高い活性を得ることができなかったが、電位を掃引させていくことによって従来の Pt/CB 触媒より高 ORR 活性を示す結果が得られた (Fig. 5)。これらの結果は前述した PtPb ナノ粒子と同様の結果であり、活性が最大になったときの *d*-バンドセンターの位置もどのサンプルにおいても Pt から約 0.2 - 0.3 eV シフトした値であることから担持体を変えても電子状態を調整することで高い ORR 活性を有する触媒を合成することが判明した。また、それらの試料を HAADF-STEM を用いて観察を行うと、それぞれの試料において Pt ナノ粒子とは違う結晶構造を有しており、さらにサイクル前後での第二元素の割合に変化が見られた。例として PtFe ナノ粒子ではサイクル前の段階では Pt 原子と Fe 原子が規則的に配列している金属間化合物を形成しているが、電位を 1000 サイクル掃引した粒子からは少ないながらも Fe 原子の溶出が見られ、Pt と PtFe でコアシェル構造を形成していることが分かる (Fig. 6)。またさらに電位の掃引を続けた場合 Fe の溶出が顕著に見られ Pt の層が厚く形成されているのが観察された。この結果は PtFe だけではなく今回合成した金属間化合物ナノ粒子すべてで確認された。このことから、金属間化合物ナノ粒子の第二元素の溶出は担持体の影響は

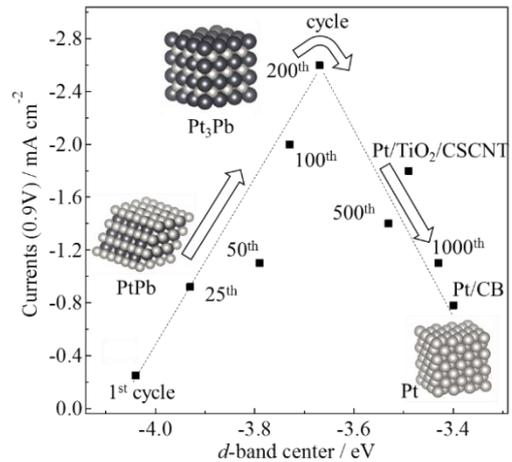


Fig. 4 Relationship between the *d*-band center and activity of PtPb/TiO₂/CSCNT catalysts.

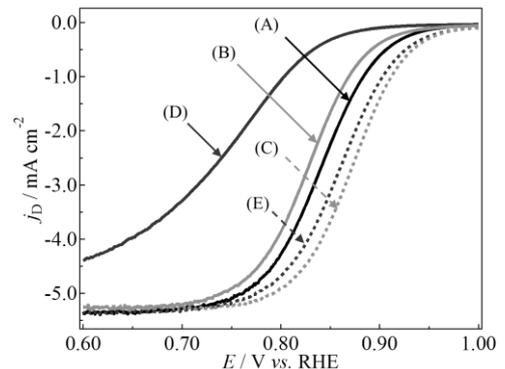


Fig. 5 Linear sweep voltammograms (LSVs) obtained for the ORR with Pt-X/CB. (A) Pt/CB, PtFe/CB (B) before and (C) after 1,000 potential cycles, PtCo/CB (D) before and (E) after 10,000 potential cycles.

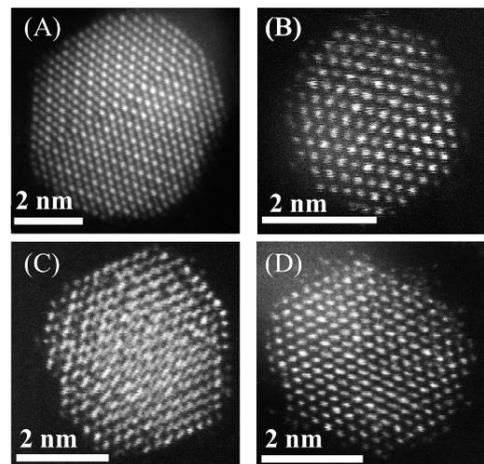


Fig. 6 HAADF-STEM of As-prepared ordered intermetallic PtFe/CB(A) before and (B) after 1,000 potential cycles, and PtCo/CB(C) before and (D) after 1,000 potential cycles.

関係なく引き起こされることが判明した。また、ORR 活性においても第二元素を添加することで Pt の価電子帯領域の電子状態を大きく変化させ、電位を掃引させ任意で第二元素を溶出させることに伴う電子状態の変化を追跡することで担持体や添加する第二元素の種類よりも Pt の価電子帯領域の電子状態を変化させることが ORR 活性に対して重要なファクターであることが判明した。しかし、金属間化合物ナノ粒子は高い ORR 活性を示す一方で、ORR 反応が進行する高電位域では第二元素が溶出してしまい高い ORR 活性を保持することが困難であることを明らかにした。

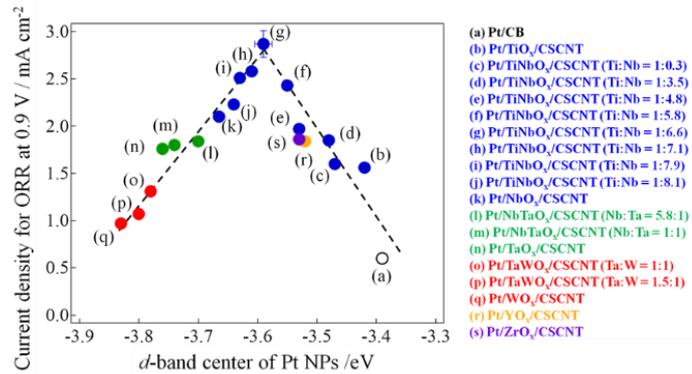


Fig. 7. Relationship between d-band center of the Pt NPs and current density at 0.9 V (vs. RHE) for the ORR.

3.3 Pt/M₁M₂O_xにおける M₁M₂O_xを用いた d-バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上

Pt/M₁M₂O_x/CSCNT の評価において XPS を用いた測定を行うと同一のサンプルからそれぞれ二種の元素のピークが得られたことから CSCNT 上でそれぞれの金属酸化物が積層していることが分かる。Pt/NbTiO_x/CSCNT と NbTiO_x/CSCNT の差スペクトルから Pt の d-バンドセンター値を評価した。Ti に対して混合させる Nb の割合を増加させることで d-バンドセンターの値も変化していることが判明した(Fig. 7)。また、d-バンドセンターの値と ORR 活性のプロットより、Pt/CB の d-バンドセンター値よりも約 0.2 eV 小さい触媒(g)が最も高い ORR 活性を有するボルケーノプロットの相関関係が得られた。これは DFT 計算を用いて予測されている理論的な結果と一致する。このときの触媒(g)は担持体である NbTiO_x の割合が Nb:Ti=6.6:1 の状態であった。このことから金属酸化物を担持体としているときその金属の割合を変化させることで ORR 活性を向上させることが可能であると判明した(Fig. 8)。以上の結果から、二種類の遷移金属を用いた金属酸化物担持体に Pt を担持させることでの Pt の価電子帯領域の電子状態を変化させることによる ORR 活性の向上を確認することができたと同時に ORR 触媒において触媒表面における電子状態を調整することが ORR 活性の向上に大きな影響を与えることが判明した。

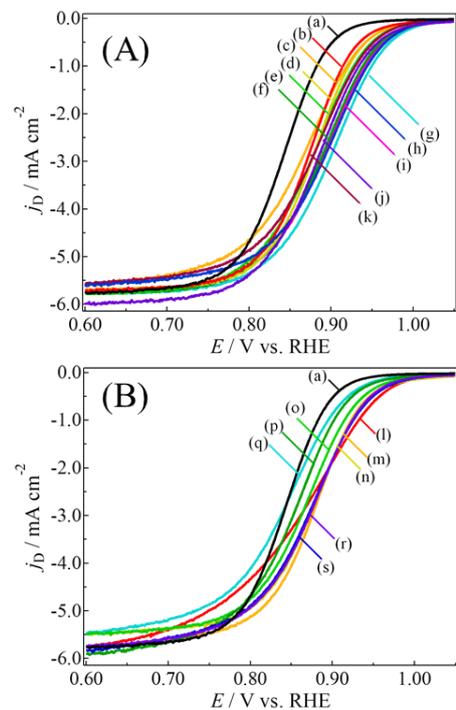


Fig. 8. Rotating disk electrode voltammograms for ORR on Pt NPs/metal oxide samples ((A): (a)-(k) and (B): (a) and (l)-(s)).

文献

- 1) F. Ando et al Chem. Lett., 44(12), 1741, (2016).
- 2) F. Ando et al. Electrochimica Acta 232 404–413, (2017).
- 3) V. Stamenkovic et al., Net. Mater., 6, 241, (2007).
- 4) F. Ando et al., ACS Appl. Nano Mater. 1, 2844–2850 (2018).

その他の関連文献

- Fuma Ando, Takao Gunji, Hikaru Fujima, Tsuyoshi Takeda, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, Preparation of PtPb/TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube Composite for Enhancement of Electrocatalytic Reaction of Oxygen Reduction Reaction, Chem Lett., 44(12), 1741-1743(2015).
- Fuma Ando, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Takashi Tsuda, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrocatalyst

Nanoparticles Anchored on TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media, *Electrochimica Acta*, 232, 404-413(2017).

- Fuma Ando, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Effect of the d-Band Center on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrochemically Dealloyed Ordered Intermetallic Platinum-Lead (PtPb) Nanoparticles Supported on TiO₂-Deposited Cup-Stacked Carbon Nanotubes, *ACS Applied Nano Materials*, 1(6) 2844-2850 (2018).
- 安藤 風馬, 田邊 豊和, 郡司 貴雄, 松本 太, PtX 金属間化合物ナノ粒子における X 元素の脱離度合いと酸素還元電極触媒活性との関係, *燃料電池(The Journal of Fuel Cell Technology)*, 19 (4), 91-99 (2020).
- Fuma Ando, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Isao Fukano, Héctor D. Abruña, Jianfei Wu, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt by Tuning its *d*-Band Center via Transition Metal Oxide Support Interactions, *ACS Catalysis*, 11, 9317-9332 (2021).